

(11) *Número de Publicação:* PT 90648 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08L067/06 A

C08L075/02 B

C08F283/01 B

C08G018/68 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) *Data de depósito:* 1989.05.24

(30) *Prioridade:* 1988.05.27 US 199725

(43) *Data de publicação do pedido:*
1989.11.30

(45) *Data e BPI da concessão:*
04/94 1994.04.07

(73) *Titular(es):*

GENCORP INC.

175 GHENT ROAD AKRON, OHIO 44313 US

(72) *Inventor(es):*

HUBERT J. FABRIS

US

GERD M. LENKE

US

EARL G. MELBY

US

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ

RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA ESPESA PARA MOLDAGEM

(57) *Resumo:*

[Fig.]



GenCorp INC.,

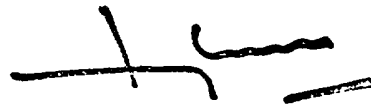
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA ESPESSA
PARA MOLDAGEM"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de compostos para moldagem apresentados na forma de uma película que são tornados mais espessos (ou que são amadurecidos) por formação in situ de poliureias feitas a partir de diaminas primárias aromáticas com basicidade reduzida e de diisocianatos. Os compostos para moldagem, que podem facultativamente conter agentes de enchimento minerais tais como fibra de vidro cortada em pedaços pequenos, são normalmente baseados em resinas de poliéster insaturadas com uma percentagem elevada de grupos terminais de hidroxilo, em compostos vinílicos polimerizáveis tais como estireno, etc. As composições tornadas mais espessas não são aglutinantes e são moldáveis por compressão ao fim de menos de um dia, normalmente ao fim de algumas horas, em artigos rígidos e fortes, de forma permanente, tais como componentes de automóvel. Atinge-se um patamar de viscosidade que é mantido pelos compostos amadurecidos do presente invento durante períodos prolongados de tempo, por exemplo várias semanas.



- 2 -

O referido processo é essencialmente caracterizado pela mistura de um poliéster insaturado com um monômero etilénicamente insaturado.

AMBITO DA INVENÇÃO

O presente invento refere-se a resinas de moldagem amadurecidas feitas de pré-polímeros de poliéster que possuem um conteúdo elevado de grupos terminais de hidroxilo e monómeros etilenicamente insaturados que são espessados por utilização in situ de poliureias feitas geralmente a partir de diisocianato e de uma diamina aromática. O presente invento refere-se ainda a um processo para a produção de um poliéster/estireno, compreendendo facultativamente um vidro ou um mineral, não aglutinante e estável à armazenagem, que possa ser moldado por compressão e endurecido termicamente em menos de um dia, preferivelmente ao fim de várias horas, após mistura dos componentes, em artigos rígidos de forma permanente.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os compostos para moldagem de folhas (CMF) têm sido produzidos até à data. Uma área importante de utilização é a do fabrico de peças para automóveis. Normalmente, os CMF são preparados por mistura de poliésteres insaturados com estireno, agentes de enchimento minerais, resinas de contracção reduzida (ou baixo perfil), iniciadores sem radicais e outros aditivos. As pastas de CMF resultantes devem ser inicialmente suficientemente fluidas para poderem incorporar agentes de enchimento, tais como fibras de vidro cortadas em pedaços pequenos, necessárias para reforço. A boa humidificação das fibras de vidro é essencial para se obter uma aderência satisfatória dos compostos para moldagem curados à fibra de vidro e para as propriedades do produto em geral. A viscosidade do composto para moldagem deve ser inicialmente baixa, por exemplo inferior a 100.000 centipoises, e para a operação de moldagem deve ser elevada, por exemplo superior a 2×10^7 centipoises. A superfície da pasta do CMF não



- 4 -

deve ser normalmente aglutinante. A tecnologia corrente consegue o amadurecimento da pasta de CMF através da incorporação de MgO ou $Mg(OH)_2$, os quais formam ligações iónicas com as resinas de poliéster terminadas por carboxilo. Esta via tem, contudo, várias desvantagens: (1) os tempos de amadurecimento podem ser de vários dias; (2) as velocidades de amadurecimento iniciais e as viscosidades finais obtidas são muito sensíveis ao conteúdo de humidade das pastas; (3) o processo de amadurecimento continua e as pastas tornam-se demasiado rijas e inutilizáveis para moldagem.

Têm sido propostos vários processos para remediar os problemas anteriores. Por exemplo, a Patente Norte Americana Nº 4.296.020 de Magrans refere-se a soluções de monómeros insaturados etilenicamente de poliéster insaturado etilenicamente, de uretano de poliéster e de resinas de poliisocianurato que são rapidamente convertidas em geles moldáveis pela formação homogénea de resinas de poliureia através da reacção de poliaminas alifáticas e de poliisocianatos. Embora se obtenham aumentos de viscosidade, este sistema não é normalmente trabalhável para os CMF à base de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro e enchido com um mineral. Além disso, o aumento da viscosidade através da utilização de diaminas alifáticas é demasiado rápido para permitir uma humidificação suficiente das fibras de vidro. A utilização de diaminas aromáticas convencionais é geralmente eficaz devido à baixa solubilidade na pasta.

As poliaminas utilizadas na Patente Norte Americana Nº 4.296.020 são diferentes das diaminas do presente invento. Na patente de Magrans preferem-se as poliaminas alifáticas. Estes compostos mostraram não ser trabalháveis para o amadurecimento e moldagem dos compostos CMF do presente invento, porque:



- 5 -

(1) eles reagem demasiado depressa com os di- ou poliisocianatos, não deixando tempo suficiente para a humedificação adequada da fibra de vidro; é necessário um período curto de indução da viscosidade de pelo menos cinco a dez minutos;

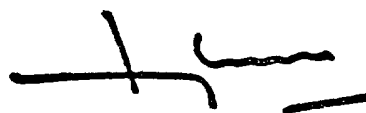
(2) eles não são eficazes ou eficientes em alcançar as elevadas viscosidades para a pasta necessárias para a moldagem ($> 2 \times 10^7$ cps); e

(3) eles não são inertes relativamente às resinas de poliéster insaturadas utilizadas nos CMF (por exemplo, vejam-se os Exemplos), i.e., eles são sujeitos às chamadas "adições de Michael" às ligações duplas C-C dos poliésteres; por isso, eles não podem ser pré-misturados com os poliésteres.

As Patentes Norte Americanas Nº 4.073.828 e 4.129.641 de ICI referem-se ao espessamento das soluções de monómeros insaturados etilenicamente de poliésteres insaturados em primeiro lugar por cobertura dos poliésteres terminados por hidroxilo com diisocianatos e a seguir por extensão e/ou reticulação das ligações destes pré-polímeros por meio da adição de diaminas. Um método como este é muito incómodo e o cruzamento prematuro das ligações é um problema dado que afecta adversamente a moldabilidade e as propriedades finais.

SUMARIO DO INVENTO

Constitui por isso um aspecto do presente invento o facto de se proporcionar uma composição de resina de moldagem espessada que é amadurecida para um patamar de viscosidade através da formação in situ de uma poliureia. As resinas de moldagem contêm monómeros de estireno com um poliéster insaturado possuindo um conteúdo elevado de grupos terminais de hidroxilo e



- 6 -

um conteúdo baixo de grupos terminais de carboxilo. A poliureia é feita a partir de um diisocianato e de tipos normalmente específicos de diaminas aromáticas primárias com substituintes de redução da basicidade nas mesmas. Uma pasta constituída pela formação in situ da poliureia apresenta inicialmente uma viscosidade relativamente baixa que permite a incorporação de fibras de reforço. A humidificação das fibras é normalmente boa. Inesperadamente, a pasta amadurecida com a poliureia mantém-se muito estável (i.e., mantém a mesma viscosidade) durante a armazenagem à temperatura ambiente por períodos de cinco ou seis meses ou mais. Convencionalmente, as pastas espessadas, por contrário, tornam-se normalmente inadequadas para moldagem ao fim de uma semana. Os artigos enformados podem ser produzidos a partir da pasta reforçada com fibras por meio de moldagem por compressão e cura.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Fig. 1 refere-se a curvas de amadurecimento do CMF de (1) uma composição do presente invento e (2) uma composição da técnica anterior, amadurecida com $(MgOH)_2$.

DESCRIÇÃO FORMENORIZADA DO INVENTO

Os componentes da resina para moldagem de uma folha do presente invento inclui geralmente uma resina de poliéster insaturado e um monómero olefinicamente insaturado que seja capaz de ser polimerizado com o referido poliéster. Outros componentes podem ser um polímero termoplástico para controlar a contracção do molde, um catalisador livre de radical, tal como um peróxido orgânico, um inibidor, um espessante adequado, agentes de libertação do molde interior, e várias fibras cortadas aos pedaços pequenos.

Podem-se utilizar vários tipos de poliésteres insaturados. Na Patente Norte Americana Nº 3.538.043 de R. J. Herold, que é aqui totalmente incorporada por referência, descreve-se um tipo preferido. Tipicamente, os poliésteres são feitos por interpolimerização de anidrido maleico com oxiranos substituídos por alquilos contendo desde 0 até 4 átomos de carbono. Exemplos de oxiranos incluem óxido de etileno, óxido de propileno e óxidos de butileno. Para além do anidrido maleico, podem-se utilizar outros anidridos em quantidades até 50 por cento de moles (i.e. desde 0 até 50 por cento de moles) da carga total de anidrido, em que o referido anidrido tem desde 4 até 10 átomos de carbono, tais como anidrido ftálico, anidrido náutico, anidrido náutico de metilo, anidrido tetrahidroftálico, anidrido succínico e anidrido de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico. A relação molar de oxirano para anidrido pode variar desde cerca de 1,0 até cerca de 2,0, e preferivelmente desde cerca de 1,0 até cerca de 1,3. Na preparação dos poliésteres é preferível utilizar-se um excesso de oxirano, de maneira que o produto final fique com um conteúdo baixo de grupos terminais de ácido carboxílico e um conteúdo elevado de grupos terminais de hidroxilo.

Na preparação dos poliésteres insaturados a partir dos oxiranos e anidridos, utilizam-se pequenas quantidades de iniciadores, por exemplo desde cerca de 5 até cerca de 30 partes em peso por 100 partes em peso dos monómeros de formação do poliéster. Exemplos de iniciadores específicos podem ser polióis, por exemplo dióis, trióis, tetróis, possuindo desde 2 a 12 átomos de carbono, ou ácidos carboxílicos contendo desde 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico. O peso molecular do poliol é geralmente inferior a 500, e preferivelmente inferior a 200. Os dióis e os iniciadores de ácido bicarboxílico resultam em cadeias de poliéster bifuncionais e lineares com uma média de dois grupos



terminais de hidroxilo por cadeia polimérica. Os trióis produzem cadeias de poliéster com uma média de 3 braços e 3 grupos terminais de hidroxilo, e os tetróis resultam em cadeias de 4 braços com 4 grupos terminais de hidroxilo. Podem-se utilizar vários catalisadores, tais como complexo de cobaltato de hexaciano de zinco, etc., conforme descrito na Patente Norte Americana 3.538.043 que é aqui totalmente incorporada por referência.

Um outro tipo de resina de poliéster insaturada que pode ser utilizada no presente invento é a resultante da reacção de condensação de dióis de baixo peso molecular, ou seja, de dióis contendo desde cerca de 2 a 12 átomos de carbono e desejavelmente desde 2 a 6 átomos de carbono, com ácidos carboxílicos ou com os seus anidridos que contenham desde 4 a 8 átomos de carbono, desde que pelo menos 50 por cento de moles destes ácidos ou anidridos contenham uma insaturação etilénica. Exemplos de dióis podem ser 1,2-propileno glicol, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, dietileno glicol, di-1,2-propileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, etc. Um diol preferido é o 1,2-propileno glicol. Os ácidos preferidos incluem ácido fumárico, ácido maleico, pelo que os anidridos preferidos incluem anidrido maleico. Utilizam-se frequentemente misturas de ácidos e/ou anidridos com os ácidos ou anidridos preferidos e tais compostos incluem o anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido glutárico, etc.

Independentemente do poliéster insaturado utilizado ser preparado a partir de um oxirano ou de um diol, o seu peso molecular varia desde cerca de 1.000 até cerca 10.000 e preferivelmente desde cerca de 1.200 até cerca de 5.000.

É um aspecto importante do presente invento que os poliésteres insaturados sejam essencialmente livres de grupos



- 9 -

terminais de carboxilo e que contenham quantidades elevadas de grupos terminais de hidroxilo que possam ser ou primários, ou secundários, ou terciários. A quantidade destes grupos terminais de hidroxilo é de pelo menos de 50 por cento, desejavelmente de pelo menos 70 por cento, e preferivelmente de pelo menos 80 por cento, com base no número total de grupos terminais da resina de poliéster. A percentagem de moles de metades ácidas insaturadas nos poliésteres é de pelo menos 50 por cento e de preferência de pelo menos 70 por cento.

Um outro componente importante de uma composição para moldagem de uma folha típica do presente invento é um monómero insaturado etilenicamente, tal como um composto de vinilo ou de alilo polimerizável, tal como um aromático substituído por vinilo com 8 a 12 átomos de carbono, como por exemplo, estireno, um monómero preferido, vinil tolueno, divinil benzeno, ftalato de dialilo, etc.; ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico, em que a porção de éster é um alquilo possuindo desde 1 a 10 átomos de carbono, tais como metilacrilato, etilacrilato, N-butilacrilato, 2-etil-hexilacrilato, metacrilato de metilo, dimetacrilato de etileno glicol, etc. Outros monómeros insaturados incluem acetato de vinilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, propionato de vinilo, cianurato de trialilo, etc. Podem-se também utilizar as misturas dos compostos anteriores. A quantidade total dos monómeros insaturados varia geralmente desde cerca de 20 por cento até cerca de 50 por cento e desejavelmente desde cerca de 30 por cento até cerca de 40 por cento em peso com base no peso total dos monómeros etilenicamente insaturados e do poliéster. A quantidade do poliéster é deste modo a diferença.

Para além dos dois componentes básicos ou fundamentais anteriores, podem-se utilizar vários outros componentes ou

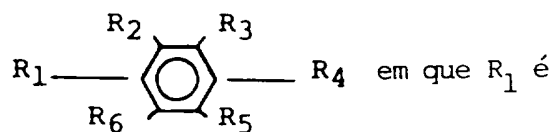
aditivos para formar a composição do composto para moldagem de folha. Por exemplo, podem-se utilizar vários polímeros termoplásticos (compostos de pequena contracção ou de baixo perfil), conforme está indicado na Patente Norte Americana 4.525.498, que é aqui incorporada por referência. Tipicamente, os compostos de baixo perfil incluem acetato de polivinilo, poliésteres saturados, poliacrilatos ou metacrilatos, uretanos de poliéster saturados, etc., os quais são aqui totalmente incorporados por referência. A quantidade destes polímeros varia desde 10 partes em peso até cerca de 50 partes em peso, sendo preferível desde cerca de 20 partes em peso até cerca de 40 partes em peso baseadas no nível da mistura de poliéster insaturado/estireno. Podem-se também utilizar outros aditivos conhecidos na especialidade e na literatura, os quais podem ser peróxidos orgânicos, por exemplo perbenzoato de terc-butilo (catalisador de polimerização de radical livre); p-benzoquinona (inibidor de polimerização de radical livre), agentes de libertação do molde interior tais como estearato de zinco; agentes de enchimento minerais tais como carbonato de cálcio, Dolomite, argilas e alumina hidratada, etc.

Os poliésteres insaturados atrás referidos e os variados monómeros olefínicos são espessados por meio da reacção in situ de um diisocianato com uma diamina para formar uma poliureia. O tipo de diamina é muito importante para o presente invento. Os tipos desejados incluem diaminas aromáticas primárias que possuem substituintes de redução da basicidade no mesmo anel de benzeno, preferivelmente na posição-para e/ou -orto relativamente aos grupos amino, tais como grupos-éster ou -ceto. As funções destes substituintes são (a) reduzir as velocidades da reacção inicial com os diisocianatos (para permitir que o agente de enchimento se humidifique e a pasta se misture satisfatoriamente), (b) evitar a adição dos grupos amino às ligações duplas das resinas de poliéster insaturadas e (c) facilitar a dissolução

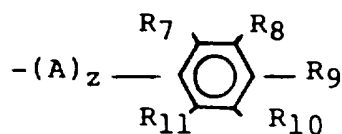


ou dispersão das diaminas na pasta. Devido à sua elevada basicidade e nucleofilidade, as diaminas alifáticas, bem como as diaminas aromáticas fora da definição anterior, não são adequadas como precursores de poliureia deste invento. Estes compostos não-adequados, para além da sua velocidade excessivamente rápida de reacção com os diisocianatos, mostram também uma forte tendência para, se adicionar às resinas de poliéster insaturadas, causando deste modo o cruzamento irreversível e prematuro das ligações destas resinas, o que vai prejudicar o escoamento adequado da pasta durante a moldagem. Também não são adequadas as diaminas secundárias, aromáticas ou alifáticas, i.e., com apenas um hidrogénio por grupo amino: -NRH (tais como aquelas utilizadas na patente da técnica anterior, a Patente Norte Americana 4.296.020). A inactividade relativa das diaminas aromáticas do presente invento relativamente às resinas de poliéster insaturadas, por outro lado, permite a pré-dissolução ou a pré-dispersão das diaminas no componente poliéster, antes da sua mistura com os outros compostos da pasta.

As estruturas genéricas típicas das diaminas do presente invento são:



FÓRMULA (I)



FÓRMULA (II)

ou é igual a qualquer um de R_2 a R_6 , e em que os grupos R_2 a R_6 , bem como os grupos R_7 a R_{11} são independentemente seleccionados dentro dos grupos seguintes:

H; NH_2 ; alquilo C_1 a C_6 ; fenilo; um éster tal como

O

||

$-C-OR_{12}$ (em que R_{12} = alquilo C_1 a C_6); ou uma amida tal como

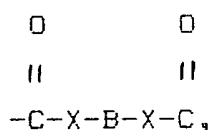
O

||

$-C-N(R)_{13}R_{14}$ (em que R_{13} = H ou CH_3 ; e R_{14} = alquilo C_1 a C_6 ou H); desde que não hajam nem mais nem menos do que 2 grupos NH_2 por molécula.

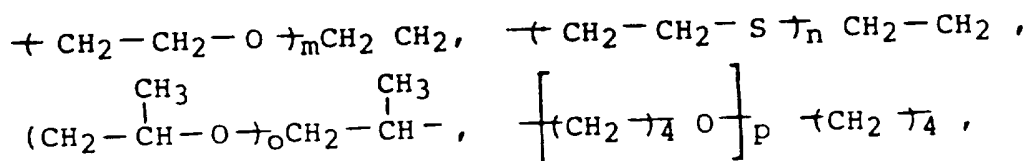
Podem-se utilizar pequenas quantidades, i.e., menos do que 10 por cento de moles de mono- e/ou triaminas de estrutura I e/ou II, relativamente ao total das diaminas. As mono- e triaminas têm um e três grupos NH_2 por molécula, respectivamente, e têm também substituintes de anel, que reduzem a basicidade dos grupos amino, tais como: grupos éster ou amida. A quantidade de monoaminas não deve reduzir a dimensão molecular média prevista das poliureias, obtidas através da reacção com os diisocianatos, para menos do que quatro metades de ureia por molécula média. A quantidade de triaminas deve ser inferior ao mínimo necessário para formar uma rede tridimensional. Podem-se utilizar combinações de mono- e triaminas para evitar quer a formação da rede, quer a formação de poliureias que sejam demasiado curtas.

Na Fórmula II, A é independentemente um grupo tal como oxigénio, enxofre, sulfóxido, alquilenos C_1 a C_6 , oxa- e/ou tia-alquilenos C_2 a C_{20} , carbonilo, ou:



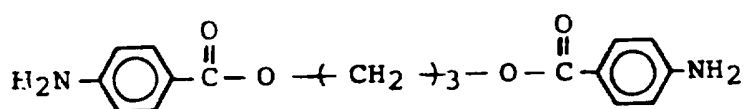
em que X é O ou NR¹⁵; e

em que B é seleccionado independentemente a partir dos grupos alquilenos C₂ a C₁₂, oxa- e/ou tia-alquilenos C₄ a C₆₀, tal como:

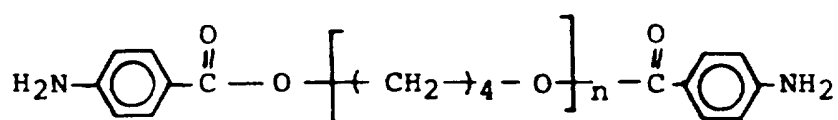


e similares, ou resíduos bifuncionais de ésteres ou poliésteres de alquilenos (PM máx. = 1.000, preferivelmente < 500), derivados de dióis C₂ a C₈ e de ácidos bicarboxílicos C₄ a C₈ ou dos seus anidridos respectivos, saturados ou insaturados. R₁₅ = H ou CH₃; z = zero ou 1, e m, n, o ou p são independentemente 1 a 16. Podem-se utilizar também quaisquer combinações de diaminas aromáticas. As diaminas preferidas do presente invento incluem

- (1) di-p-aminobenzoato de trimetileno glicol (nome registado: Polacure 740M; Polaroid Corp.; um composto preferido com a fórmula:

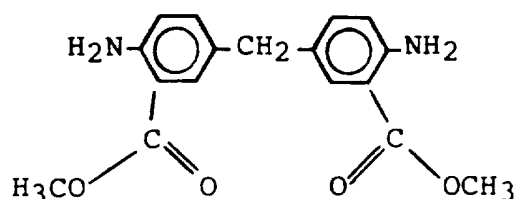


- (2) óxido-di-p-aminobenzoato de politetrametileno (Poliamina-1.000; Polaroid Corp.); um composto com a fórmula:



$$n \approx 14; \text{PM} \approx 1240$$

- (3) 5,5'-metileno-bis-(benzoato de 2-amino-o-metilo) Cureno 155 (Anderson Development Co.); um composto com a fórmula:



- (4) isobutil-4-cloro-3,5-diaminobenzoato; Baytec 1190X (Mobay Chemical Corp.). Normalmente, os derivados do éster de alquilo C_1 a C_{12} de Baytec 1190X são úteis.

Exemplos de outras diaminas úteis incluem di-o-amino-benzoato de tetrametileno glicol, di-p-aminobenzoato de hexametileno glicol, di-p-aminobenzamida de pentametileno, di-p-aminobenzoato de tiodietileno glicol, etc.

Exemplos de monoaminas incluem benzoato de p- ou m-aminometilo, p- ou m-aminobenzamida, p- ou m-cloroanilina, etc.

Exemplos de triaminas incluem benzoato de 2,4,6-tri-aminometilo, etc.

Considerando os diisocianatos, eles geralmente têm a fórmula $R(NCO)_2$, em que a varia entre cerca de 1,8 e cerca de 2,4, desejavelmente entre cerca de 1,9 e cerca de 2,3, em que o valor de 2,0 é o preferido, e em que R é um hidrocarbilo tal como um grupo alifático, por exemplo alquileno, um grupo aromático tal como fenileno, um aromático substituído por um alifático, tal como um aromático substituído por alquilo ou um aromático



substituído por alquileno, um alifático substituído por aromático tal como metilenobisfenileno, etc., possuindo um total desde cerca de 4 a cerca de 25 átomos de carbono, preferivelmente desde cerca de 6 a cerca de 15 átomos de carbono. Exemplos de isocianatos adequados incluem hexano de 1,6-diisocianato, diisocianato de hexametileno de 2,2,4- e/ou 2,4,4-trimetilo, diisocianato de p- e m-tetrametilxileno, metano-4,4'-diisocianato de diciclohexilo (MDI hidrogenado), isocianato de difenilo de 4,4'-metileno (MDI), diisocianato de 2,4- e/ou 2,6-tolueno (TDI), dureno-1,4-diisocianato, diisocianato de isoforono, isopropileno-bis-(isocianato de p-fenilo) e sulfona-bis-(isocianato de p-fenilo). São também úteis os diisocianatos preparados por cobertura de dióis, dióis de éster ou diaminas de baixo peso molecular, isto é menos do que 300, com diisocianatos, tais como os produtos de reacção de uma mole de 1,4-butanodiol ou bis-(4-hidroxibutil)-succinato (peso molecular = 262) com duas moles de diisocianato de hexametileno. Pode-se utilizar qualquer combinação dos diisocianatos anteriores. Podem-se utilizar, com vantagem, combinações de alifáticos de reacção mais lenta com diisocianatos aromáticos de reacção mais rápida para equilibrar a reactividade e velocidade de espessamento. Os diisocianatos preferidos incluem MDI, hexano de 1,6-diisocianato e TDI. O diisocianato com maior preferência é um MDI líquido modificado com um conteúdo de isocianato de aproximadamente 7,3 meq. de NCO/gm, o qual é comercializado sob a marca Isonate 191, pela Dow Chemical Company.

A relação molar de isocianato para os grupos amino varia geralmente entre cerca de 0,6 e cerca de 1,4 e, de preferência entre cerca de 0,8 e cerca de 1,2. Utiliza-se uma quantidade eficaz do espessante (grupos ureia) para se obter um patamar de viscosidade adequado e/ou um período de estabilidade relativamente à moldagem subsequente. Estes resultados são obtidos por utilização de uma quantidade tão pequena como 10 milimoles de



grupos ureia por 100 gramas em peso da resina de moldagem, isto é o poliéster e os monómeros insaturados etilenicamente. Normalmente, utilizam-se cerca de 12 até cerca de 40 milimoles, sendo preferível de cerca de 15 a cerca de 30 milimoles.

Um procedimento desejável de mistura do composto da pasta CMF tem a seguinte sequência: Carregam-se em primeiro lugar os componentes líquidos (excepção para os diisocianatos). Ao líquido pode-se adicionar o composto de diamina, especialmente se for um sólido; a diamina deve ser dispersa e seguidamente os outros compostos sólidos, por exemplo, os agentes de enchimento, podem ser misturados num agitador de binário e velocidade elevados. Com maior vantagem, o composto de diisocianato é adicionado em último lugar e é misturado. A sequência do processo de mistura pode ser alterada, ou seja, a diamina pode ser adicionada depois do agente de enchimento ter sido misturado. Para funcionamento em contínuo, pode ser vantajoso dispersar a diamina e os diisocianatos, separadamente, nos componentes líquidos de uma determinada formulação, depois misturar ambos os lotes, nas proporções apropriadas, nos componentes sólidos (por exemplo, agentes de enchimento e agentes de libertação do molde) e finalmente combinar e misturar as duas misturas para se obter a composição CMF final.

Contrariamente ao amadurecimento convencional do CMF à base de poliéster, a reacção de espessamento com as poliureias formadas "in pasta" não considera o carboxilo ou qualquer outro grupo terminal funcional das resinas de poliéster. Descobriu-se, deste modo, que os poliésteres que contêm qualquer quantidade significativa de grupos terminais de carboxilo são indesejáveis para utilização no presente invento, porque encurtam substancialmente o tempo inicial durante o qual a mistura apresenta uma baixa viscosidade (< 100.000 cps). É necessária uma viscosidade

baixa para se obter um escoamento adequado e uma humidificação correcta das fibras de reforço durante a preparação do CMF. Por isso, conforme foi referido anteriormente, os poliésteres insaturados do presente invento são essencialmente livres de grupos terminais de carboxilo.

A Fig. 1 refere-se à comparação de uma curva de maturação do presente invento com uma de um controlo convencional $Mg(OH)_2$. As curvas demonstram a vantagem deste invento relativamente à tecnologia da técnica anterior: (1) viscosidade inicial da pasta menor que a do controlo, o que assegura uma humidificação da fibra de vidro, (2) aumento acentuado da viscosidade subsequente e (3) nivelamento depois de se atingir um nível de viscosidade suficientemente elevado para moldagem. Enquanto que as pastas amadurecidas de poliureia são estáveis e moldáveis durante meses, as pastas amadurecidas pela tecnologia da técnica anterior tornam-se inutilizáveis ao fim de um período de tempo relativamente curto, normalmente ao fim de uma ou duas semanas.

Um aspecto importante do presente invento consiste no facto de a utilização de uma resina de poliéster insaturada em associação com um monómero insaturado etilénicamente, espessados com os polímeros de poliureia formados por utilização dos compostos de diisocianato atrás referidos e diaminas aromáticas primárias possuindo substituintes de redução da basicidade, resultar na obtenção rápida da viscosidade desejada, cujo valor se mantém a partir dessa altura e é adequado para moldagem numa forma determinada. Logo que os vários componentes tenham sido misturados, obtem-se um patamar de viscosidade de moldagem adequado, geralmente ao fim de cerca de 2 a cerca de 12 horas e desejavelmente ao fim de cerca de 3 a cerca de 6 horas, à temperatura ambiente. A viscosidade do patamar é de cerca de 20 milhões a cerca de 120 milhões de centipoises e preferivelmente desde cerca

de 50 milhões a cerca de 90 milhões de centipoises, medida num viscosímetro de Brookfield. Um resultado inesperado é o da retenção ou estabilidade do patamar de viscosidade, que é de pelo menos de cerca de um mês, desejavelmente de pelo menos cerca de três meses e preferivelmente durante períodos de tempo de cerca de cinco ou seis meses e mesmo superiores. Deste modo, os compostos moldados de folha do presente invento, uma vez constituídos, podem armazenados em qualquer lugar durante aproximadamente um a cerca de seis meses, sem qualquer aumento significativo da viscosidade, de modo que possam subsequentemente ser aquecidos e moldados segundo qualquer forma desejada.

Um outro aspecto do presente invento é o de que a combinação de amins aromáticas com substituintes redutores da basicidade e diisocianatos aromáticos, quando utilizados para tornar mais espessos os poliésteres que têm um baixo conteúdo de ácidos carboxílicos, possui um tempo de abertura definido (i.e., tempo de indução ou tempo de pré-reacção) antes da viscosidade aumentar subitamente para o patamar de viscosidade superior necessário para a moldagem. Este tempo de abertura que varia desde 10 até 40 minutos é necessário para permitir uma boa humidificação da fibra de vidro pela composição de pasta e para permitir a preparação das folhas de CMF por utilização do equipamento de processo necessário. Descobriu-se que a fim de se obter tais tempos de abertura com estas amins aromáticas e diisocianatos, é desejável utilizarem-se poliésteres com menos de 30 por cento de moles de funcionalidade de grupo ácido (baseado no número total de grupos de ácido e de grupos de hidroxilo), sendo preferíveis com menos do que 20 por cento de grupos de ácido carboxílico. Estes poliésteres são mais convenientemente preparados por meio da reacção catalizada por um complexo de hexacianocobaltato de zinco de oxiranos e de anidridos cíclicos, que serão descritos a seguir.

As composições de resina de moldagem do presente invento são desejavelmente reforçadas com várias fibras. No processo para a preparação dos compostos para moldagem de folha (CMF), cortam-se mechas de fibra de vidro contínuas em bocados com um comprimento de 2,54 cm (1 polegada) e espalham-se os mesmos sobre uma tela transportadora, que transporta uma camada da mistura da pasta atrás mencionada. A mistura de vidro cortado/pasta de CMF é laminada entre folhas transportadoras de polietileno e é comprimida com rolos ou correias de compactação de forma a possibilitar a humidificação completa do vidro. Todo o processo é realizado à temperatura ambiente. A pasta de CMF é então laminada com as fibras de vidro cortadas aos pedaços imediatamente depois da mistura da pasta, na altura em que a viscosidade é mínima (ver figura) e a humidificação do vidro é máxima. O CMF resultante é então deixado amadurecer ou a sua viscosidade é deixada aumentar até se atingir o patamar de viscosidade ($20-120 \times 10^6$ cps), altura em que estará pronto para a moldagem na forma desejada.

Geralmente, pode-se utilizar qualquer fibra de reforço tal como de vidro, aramida, nylon, poliéster, grafite, etc., sendo a fibra de vidro altamente preferida. Poder-se-á não utilizar nenhuma quantidade de fibra de reforço, o que é facultativo, ou poder-se-á utilizar uma quantidade desde cerca de 0 ou 1 por cento até cerca de 60 por cento em peso baseado no peso total da referida resina de moldagem, ou seja o referido poliéster insaturado, mais os referidos monómeros etilénicamente insaturados, mais as referidas fibras, e preferivelmente desde cerca de 20 até cerca de 50 por cento em peso.

Ainda um outro componente importante que faz parte do composto para moldagem de folha é um agente de enchimento inorgânico que contribui para um escoamento ou reologia de

moldagem favorável, bem como para um abaixamento do custo. Podem-se utilizar numerosos agentes de enchimento, embora se prefira o carbonato de cálcio finamente moído. O conteúdo de agente de enchimento na composição do CMF pode variar desde 0 até 70 por cento em peso, de preferência desde 30 a 60 por cento em peso, baseado no referido poliéster insaturado e nos referidos monómeros insaturados etilenicamente. Para além do carbonato de cálcio, podem-se incluir vários outros agentes de enchimento em menores quantidades, tais como argilas, talcos, borato de zinco, tri-hidrato de alumínio, perlite, vermiculite, microsferas de vidro oco ou de vidro sólido, etc.

Outros aditivos incluem agentes de libertação do molde tais como estearatos metálicos, antioxidantes tais como benzoquinona para evitar a gelificação irreversível prematura causada pela polimerização induzida pelo radical livre, pigmentos para dar cor e catalisadores (os catalisadores mais preferidos são os peróxidos de benzoilo e t-butilperoxibenzoato). Estes aditivos adicionais são utilizados em quantidades convencionais como indicado nas formulações típicas descritas nos exemplos.

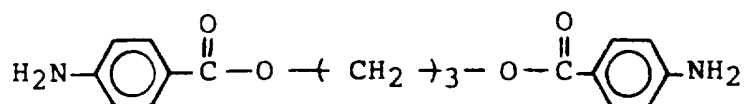
Quando se deseja produzir um produto final adequado, folhas do CMF totalmente amadurecidas são cortadas segundo a dimensão e peso apropriados e são colocadas na cavidade de moldagem de uma prensa de compressão. A moldagem é efectuada sob calor, tal como desde 60°C (140°F) até 204°C (400°F) e preferivelmente desde cerca de 121°C (250°F) até cerca de 177°C (350°F), utilizando-se uma pressão desde cerca de 7,0 kg/cm² (100 psi) a cerca de 281,2 kg/cm² (4.000 psi) e preferivelmente desde cerca de 35,2 kg/cm² (500 psi) a cerca de 70,3 kg/cm² (1.000 psi), durante um período de tempo apropriado, tal como desde cerca de 30 segundos até cerca de 5 minutos. Sob estas condições, as folhas do CMF fluem e enchem a cavidade do molde e dá-se uma

reação de cruzamento de ligações em que o estireno reage com o poliéster insaturado. Este processo é normalmente utilizado na moldagem de peças estruturais e de embelezamento de automóveis tais como o "capot", pára-choques, portas, tejadilhos, tampas do porta-bagagens, painéis interiores e peças da parte inferior da carroçaria do automóvel. Para além das peças de automóveis, podem-se moldar outros produtos por utilização deste processo, tais como caixas de aparelhagem e de máquinas de escritório, artigos sanitários (estrados para chuveiros, banheiras e lava-loiças), aplicações marinhas (estruturas de barcos), caixas de veículos para a neve e estruturas para máquinas agrícolas.

O presente invento será melhor entendido se se tiver em atenção os exemplos seguintes.

EXEMPLOS 1-11 (QUADRO II)

Nestes exemplos, mostra-se que se pode utilizar uma gama de relações entre os índices de isocianato (NCO/NH) com uma gama ampla de concentrações de ureia. Nos exemplos, a diamina foi o Polacure 740M da Polaroid Corp.*. Nome químico: di-p-aminobenzoato de trimetileno glicol. Estrutura:



Peso de Fórmula: 314 (6,37 meq NH_2/g).

O diisocianato foi o Isonate 191; "MDI Líquido"; cerca de 7,3 meq NCO/g da Dow Chemical Corp.

A formulação da pasta do CMF é apresentada no Quadro I. O poliéster utilizado é um fumarato de polipropileno de PM $\approx$ 2.000 e quase totalmente terminado em hidroxilo. Foi utilizado nos Exemplos 1-11. O poliéster foi preparado a partir de anidrido maleico e de óxido de propileno utilizando-se o catalisador de hexacianocobaltato de zinco conforme descrito na Patente Norte Americana 3.538.043 e na Patente Norte Americana 3.576.909.

A mistura dos componentes foi efectuada de acordo com a sequência mostrada no Quadro I. O Polacure 740M foi misturado em estearato de zinco e em flocos de neve. O Isonate 191 foi adicionado em último lugar. A misturação foi efectuada com um misturador de laboratório de alta velocidade durante cerca de 5 a 10 minutos. As temperaturas finais da pasta são normalmente de cerca de 35°C ($\pm 5^\circ\text{C}$). A primeira medição da viscosidade (Brookfield a 1 RPM) foi efectuada ao fim de dois minutos e subsequentemente, conforme está ilustrado no Quadro II. A baixas viscosidades (até cerca de 10^6 cps) utilizou-se um fuso TA; no intervalo de cerca de 1 a 5×10^6 cps, utilizou-se um fuso TC e a viscosidades mais elevadas utilizou-se um fuso TF.

As cargas de Polacure e de Isonate são mostradas no Quadro II. As relações NCO/NH^2 foram feitas variar entre 0,69 e 1,37.

Os resultados demonstram o seguinte:

- a) O amadurecimento da poliureia "in situ" funciona muito bem com sistemas de poliéster terminados em não-carboxilo.
- b) O espessamento da poliureia é rápido e eficaz para um intervalo grande de relações de carga NCO/NH^2 : desde 0,69

até 1,37. As pastas são moldáveis ao fim de cerca de 2 a 5 horas.

- c) Os perfis de amadurecimento (representados graficamente para o Exemplo 8 na Figura) apresentam curvas bastantes desejáveis: as viscosidades iniciais são muito baixas e praticamente planas durante pelo menos 5 ou 10 minutos. A seguir, crescem exponencialmente, atingindo um patamar estável ao fim de 2 a 5 horas.
- d) As pastas têm uma boa auto-estabilidade (até três a cinco meses)
- e) Os grupos terminais OH do poliéster são essencialmente inertes e não são necessários para o mecanismo de amadurecimento, de acordo com a comparação entre os Exemplos 1 a 5 e os Exemplos 6 a 11 (i.e., nenhuma indicação da reacção OH/NCO).

O Exemplo 5 foi multiplicado por um factor de 25. A incorporação de cerca de 28 por cento em peso de fibra de vidro cortada em pedaços pequenos de 2,54 cm (1 polegada) foi efectuada numa máquina de CMF pequena; moldaram-se por compressão (ca. 2 minutos/149°C (300°F)/70,3 a 84,4 kg/cm² (1.000 a 1.200 psi)) folhas de ensaio de 103,2 cm² (16 polegadas²) ao fim de 3 horas, 5 horas e 4 dias. A pasta com vidro permanece moldável durante meses. Os resultados de ensaio relativamente ao impacto com deformações em V e tensão de cedência à flexão e módulo à flexão são listados no Quadro III. O alongamento do molde da amostra sem vidro foi de 0,15 por cento ao fim de 1 dia e de 0,14 por cento ao fim de 11 dias.



O Quadro III mostra também os resultados de ensaio de amostras de CMF com vidro, feitas com os sistemas de amadurecimento da técnica anterior (óxido de magnésio), conforme indicado.

EXEMPLOS 12-14

Amadurecimento de um Poliéster comercial à Base de CMF com POLACURE-740M/ISONATO 191

As formulações de pasta de CMF foram preparadas por utilização de um poliéster comercial (RP-325) adquirível na Owens Corning Fiberglass. Este poliéster é essencialmente um fumarato de propileno numa solução de estireno. Tinha um nível moderado de grupos terminais de ácido carboxílico para além de um nível significativo de grupos terminais de hidroxilo (Quadro IV). O poliéster foi composto com os ingredientes mostrados no Quadro V: O aditivo de baixo perfil utilizado nesta Experiência foi o LP-90 (acetato de polivinilo) adquirível na Union Carbide Corporation. Para o amadurecimento da ureia, a diamina utilizada foi o Polacure 740M e o diisocianato utilizado foi o Isonate 191, como nos Exemplos 1-11. Estudaram-se três concentrações de ureia diferentes. Em todos os casos, utilizaram-se os seguintes processos de mistura:

1) A totalidade dos ingredientes (do poliéster ao Polacure) (Quadro V) foi pesada num recipiente de vidro de 800 ml e foi misturado durante 30 segundos.

2) Adicionaram-se à mistura anterior o estearato de zinco e os flocos de neve e misturam-se durante 90 segundos com elevado cisalhamento.

3) O MDI líquido foi então adicionado à mistura anterior e misturado a valores de cisalhamento elevados durante 60 segundos.

4) As medições de viscosidade foram efectuadas por utilização de um Viscosímetro de Brookfield, equipado com um comando de trajectória helicoidal e um fuso T-F, a 1 RPM. Os resultados deste estudo são apresentados no Quadro VI. Os resultados mostram um aumento da viscosidade extremamente rápido para estas formulações.

EXEMPLOS 15-17

Amadurecimento do CMF à Base de Poliéster Comercial com CURENE 442/ISONATE 191

Prepararam-se formulações de pasta do CMF exactamente como nos Exemplos 12-14, excepto que se utilizou Curene 442 como composto de amina. A formulação exacta utilizada é mostrada no Quadro VII. Os resultados das medições da viscosidade de Brookfield são mostrados no Quadro VIII. Observaram-se também aumentos da viscosidade extremamente rápidos para estas formulações.

EXEMPLOS 18-26

Amadurecimento do CMF à Base de Poliéster Terminado por Hidroxilo com POLACURE-740M/ISONATE 191

Prepararam-se pastas do CMF exactamente como descrito nos Exemplos 12-14, excepto que se utilizaram três poliésteres insaturados diferentes. Estes poliésteres (Quadro IV) foram preparados da maneira descrita nos Exemplos 1-11. Estes poliésteres são fumaratos de polipropileno com praticamente todos os

grupos terminais de hidroxilo. O número de ácido destes poliésteres é muito baixo quando comparado com o do poliéster utilizado nos Exemplos 12-17 (Quadro IV). Os resultados das medições da viscosidade de Brookfield das pastas do CMF são mostradas no Quadro IX. Os resultados mostram que a viscosidade inicial é baixa e permanece constante durante pelo menos 10-15 minutos. Este período de tempo é necessário para combinação da mistura de resina de pasta com as fibras de vidro cortadas aos pedaços pequenos numa máquina de CMF e para assegurar uma boa humidificação do vidro. Depois deste período de tempo inicial, a viscosidade aumenta muito rapidamente para o nível elevado necessário para a moldagem por compressão do CMF.

EXEMPLO 27

A formulação utilizada no Exemplo 15 foi multiplicada por um factor de 25. A etapa de misturação foi efectuada sob elevado cisalhamento num misturador do tipo Cowles. A misturação foi efectuada segundo a sequência descrita nos Exemplos 15-17. O isonate 191 foi adicionado no fim depois de todos os ingredientes anteriores terem sido bem misturados. Depois da adição do Isonate 191, a misturação foi mantida durante mais 60 segundos e a pasta final do CMF foi deitada para dentro de caixas medicinais de uma máquina de CMF de laboratório. A máquina de CMF funcionou a uma velocidade da correia de 4,9 metros/minuto (16 pés/minuto). As mechas de vidro foram cortadas aos pedaços a uma velocidade tal para produzir uma folha de CMF final contendo 28 por cento em peso de vidro. A viscosidade da formulação de pasta de CMF (idêntica ao Exemplo 15) aumentou tão rapidamente que não foi possível alimentar a pasta através da caixa medicinal e produzir o CMF. Este resultado demonstra que com um poliéster típico contendo uma quantidade apreciável de grupos terminais de ácido

carboxílico, o amadurecimento é demasiado rápido para permitir a manufactura do CMF.

EXEMPLO 28

As formulações para os Exemplos 18, 19 e 20 foram multiplicadas por um factor de 25. Estas formulações foram misturadas e deitadas em caixas medicinais de uma pequena máquina de CMF, utilizando-se exactamente o mesmo processo que o descrito no Exemplo 27. Qualquer das três formulações de pasta passou muito bem através das caixas medicinais da máquina. As folhas de CMF contendo 18 por cento em peso de vidro foram rapidamente produzidas. Ao fim de 24 horas, estas folhas foram moldadas por compressão durante cerca de 2 minutos a $150^{\circ}\text{C}/70,3 \text{ kg/cm}^2$ (1.000 psi) em moldes de FRP planos com boas propriedades. Este resultado mostra que o CMF pode ser rapidamente manufacturado quando se utiliza um poliéster que não possua praticamente nenhuns grupos de ácido carboxílico. A viscosidade permanece suficientemente baixa durante um período de tempo suficiente para permitir a produção de CMF com boa humidificação do vidro.

EXEMPLO 29

Efeito de variadas Di- (ou tri-)aminas sobre a Estabilidade da Pasta de CMF

Conforme foi previamente referido, um dos aspectos importantes do presente invento é o de que os precursores de diamina das poliureias são praticamente inertes relativamente às resinas de poliéster, sob condições de armazenagem. O Quadro X lista a auto-estabilidade das pastas de CMF que compreendem vários compostos de amino, mas não os isocianatos. Como prototipo das diaminas deste invento, o Polacure-740M não endurece a



pasta ao fim de duas semanas; apenas se dá um ligeiro aumento da viscosidade inicial durante o primeiro dia de armazenagem.

Todas as outras di- (ou tri-)aminas listadas a seguir ao Polacure no Quadro X estão fora deste invento. Todas elas apresentam uma certa reactividade nas formulações de pasta. As viscosidades de massa das pastas aumentam constantemente até as endurecerem irreversivelmente e tornarem-se totalmente inutilizáveis.

QUADRO I
Formulação de Pasta de CMF
(Agentes de Espessamento Não Incluídos)

<u>Código de</u> <u>Material</u>	<u>Carga</u> <u>(g)</u>	<u>Composição Química</u>	<u>Fornecedor</u>
B436-92A3*	86,6	resina de poliéster* experimen- tal, contendo 20% de estireno	GenCorp
Neulon T	82	aditivo de baixo perfil de ace- tato de polivinilo contendo ca. de 58% de estireno	Union Carbide
Estireno	31,4		
10% de BQ em DAP	0,2	p-benzoquinona em dialquiltalato	
PTB	2,8	perbenzoato de terc.butilo	Lucidol (Pennwalt)
Estearato de Zinco	7,0		
Flocos de Neve	366	C_aCO_3	

*Fumarato de Polipropileno, terminado em OH
PM $\approx$ 2.000; ca. 1,0 meq. OH/g; -0,018 meq de ácido/g

Quadro II

Amadurecimento de uma Pasta de Poliéster¹ Terminada por OH-
-CMF com Polacure 740M/Isonate 1912 (NCO/NH₂ = 0,69 a 1,37)

EXEMPLO:	1	2	3	4	5	6
Polacure (g/fórmula) meq NH ₂	4,0 25,5	5,0 31,9	5,0 31,9	5,5 35,0	6,0 38,2	7,0 44,6
Isonate (g/fórmula) meq NCO	4,0 29,2	5,0 36,5	6,0 43,8	5,0 36,5	6,0 43,8	6,0 42,8
NCO/NH ₂	1,15	1,14	1,37	1,04	1,15	0,96
Mmoles de Ureia / 100 g de Resina	13,0	16,0	16,0	17,5	19,0	22,0

Velocidade de Brookfield a 1 RPM (cps x 10⁻³):

tempo após a etapa de misturação

2 min.	24	24	20	24	24	20
5 min.	24	24	20	24	24	24
10 min.	28	28	24	28	28	24
20 min.	76	28	180	28	28	1,192
30 min.	1,364	4,000	6,180	3,000	4,600	16,800
1 hr.	11,200	14,200	14,800	11,000	16,000	27,800
2 hr.	20,000	24,200	25,400	20,400	37,200	n.d.
4 hr.	28,600	27,800	32,600	n.d.	50,000	n.d.
1	n.d.3	41,600	44,200	n.d.	n.d.	52,600
		46,400	55,800	46,400	n.d.	

1B436-92A3 = poli(fumarato de propileno); PM ≈ 2.000; ca. 1,0 meq OH/g; 0 0,018 meq de ácido/g (formulação de pasta de CMF, ver Quadro I)

2. MDI líquido (UpJohn Co.); ca. 7,3 meq NCO/g

3 n.d. = não determinado

11

Quadro II (continuação)

Anadurecimento de uma Pasta de Poliéster¹ Terminada por OH-

CMF com Polacure 740M/Isonate 191² (NCO/NH₂ = 0,69 a 1,37)

Exemplo:					
	7	8	9	10	11
Polacure (g/fórmula) meq NH ₂	7,0 44,6	8,0 51,0	8,0 51,0	9,0 57,3	10,0 63,7
Isonate (g/fórmula) meq NCO	5,0 36,5	6,0 43,8	7,0 51,0	6,0 43,8	6,0 43,8
NCO/NH ₂	0,82	0,86	1,0	0,76	0,69
Mmoles de /100 g de Resina	18,0	22,0	25,5	22,0	22,0
Ureia					
Velocidade de Brookfield	1 RPM (cps x 10 ⁻³):				
Tempo após a Etapa de Misturação					
2 min.	20	20	24	24	20
5 min.	20	20	24	24	20
10 min.	36	56	968	512	1,340
20 min.	5,760	6,600	12,200	10,200	16,600
30 min.	15,200	20,000	24,600	20,400	25,000
1 hr.	30,000	31,600	35,000	42,400	40,000
2 hr.	36,000	60,600	56,400	49,200	n.d.
4 hr.	50,400	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1 dia	67,000	74,400	56,400	59,800	84,000
3 dias		76,000			
7 dias		78,000			

1B436-92A3 = poli(fumarato de propileno); PM 2.000; ca. 1,0 meq OH/g; 0,018 meq do ácido/g (formulação de pasta de CMF, ver Quadro I)

2 MDI líquido (UpJohn Co.); ca. 7,3 meq NCO/g

3n.d. = não determinado

QUADRO III

Resultados do Ensaio das Folhas de CMF Amadurecidas com Ureia (ca. 28% de Fibra de Vidro)

Exemplo:	5 ¹			Controle ²
Folha Nº:	1	2	3	
Tempo de Mol- dagem ³ Após				
Misturação:	3 hrs	5 hrs	4 dias	Cerca de 2 dias
Sistema	Polacure 740/MDI			MgO
NCO/NH ²	1,15			Amadurecido
Mmoles de Ureia/ /100 g de Resina	19			-
Impacto com De- formação em V	16,7	15,2	7,9	15,4
(cm·kg/cm)	(±13,6)	(±19,1)	(±16,3)	(±29,9)
Tensão Cedência	6,7	7,4	8,85	9,95
(kg/cm ²)	(±105,5)	(±133,6)	(±105,5)	(±112,5)
Resistência à				
Flexão	23,9	20,8	23,3	22,7
(kg/cm ²)	(±253,1)	(±407,7)	(±140,6)	(±358,5)
Módulo de				
Flexão	1,80	1,56	1,69	1,47
(kg/cm ² × 10 ³)	(±9,84)	(±16,17)	(±9,14)	(±16,87)

Tensão Per-
pendicular

a 149°C	1,063	1,115	--	1,055
(kg/cm ²)	(±5,69)	(±3,87)	--	(±5,06)

¹Formulação da Pasta no Quadro I

²Formulações da Pasta iguais à anterior, mas com uma resina de poliéster comercial:RP-325 (Owens-Corning Fiberglas)

³Moldado a 150°C durante ca. 2 minutos a uma pressão relativa de ca. 70,3 kg/cm² (1.000 psi)

QUADRO IVPoliéster Utilizado nos Exemplos 12-26EXEMPLOS 12-27

Poliéster comercial (RP-325) adquirível na Owens-Corning Fiberglas. Essencialmente fumarato de polipropileno.

Número de Ácidos	19,8	% de Estireno	33,8
Número de Hidroxilos	32,8	Peso Molecular	1413

EXEMPLOS 18-20

Fumarato de polipropileno preparado por utilização do catalisador de hexacianocobaltato de zinco.

Número de Ácidos	0,13	% de Estireno	20
Número de Hidroxilos	74,1	Peso Molecular	1209

EXEMPLOS 21-23

Fumarato de polipropileno linear preparado por utilização do catalisador de hexacianocobaltato de zinco.

Número de Ácidos	0,23	% de Estireno	20
Número de Hidroxilos	44,2	Peso Molecular	2020

EXEMPLOS 24-26

Fumarato de polipropileno ramificado preparado por utilização do catalisador de hexacianocobaltato de zinco.

Número de Ácidos	3,1	% de Estireno	20
Número de Hidroxilos	59,4	Peso Molecular	2154

QUADRO V
FORMULAÇÕES DE PASTA DE CMF

EXEMPLOS NÚMEROS

Ingrediente	12,18,21,24	13,19,22,25	14,20,23,26
	(gramas)	(gramas)	(gramas)
Poliéster Insaturado*	96,30	96,30	96,30
LP-90 (Acetato de polivinilo)	85	85	85
Estireno	26,7	26,7	26,7
Lupersol 256 (Peróxido)	0,6	0,6	0,6
t-butilperoxibenzoato	2,5	2,5	2,5
10% de Benzoquinona em			
Ftalato de Dialilo	0,5	0,5	0,5
Folacure 740M	4,0	6,0	8,0
Estearato de Zinco	11,5	11,5	11,5
Flocos de Neve (CaCO_3)	368	368	368
Isonate 191**	3,5	5,25	7,0
(Meq NCO)	25,0	37,5	50,0
(Meq NH_2)	25,5	38,2	51,0
(NCO/ NH_2)	0,98	0,98	0,98

*Os poliésteres são descritos no Quadro IV

**"MDI Líquido"



QUADRO VI

Viscosidade de Brookfield (cps x 10^{-3}) fuso TF a 1 RPM

EXEMPLO NÚMERO

Tempo (Minutos)	12	13	14
3	600	1.800	9.600
4	1.200	4.800	--
5	2.000	7.200	12.000
6	2.600	8.000	13.000
7	2.800	9.400	--
8	4.200	11.800	28.000
9	6.000	12.600	29.400
10	6.000	13.400	--
11	6.000	--	--
12	7.000	--	--
13	7.400	--	--
14	8.800	--	--
15	8.400	--	--
1 dia	29.000	55.000	90.500

QUADRO VII
Formulações de Pastas de CMF

EXEMPLOS NÚMEROS

Ingrediente	15	16	17
	(gramas)	(gramas)	(gramas)
RP-325 (poliéster)	115	115	115
LP-90 (Acetato de polivinilo)	85	85	85
Estireno	8,0	8,0	8,0
Lupersol 256 (Peróxido)	0,6	0,6	0,6
t-butilperoxibenzoato	2,5	2,5	2,5
10% de Benzoquinona em			
Ftalato de Dialilo	0,5	0,5	0,5
Curene 442	3,4	5,1	6,8
Estearato de Zinco	11,5	11,5	11,5
Flocos de Neve (CaCO_3)	368	368	368
Isonate 191	3,5	5,25	7,0
(Meq NCO)	25,0	37,5	50,0
(Meq NH_2)	25,5	38,2	51,0
(NCO/ NH_2)	0,98	0,98	0,98



QUADRO VIII

Viscosidade de Brookfield (cps x 10^{-3}) fuso TF a 1 RPM

EXEMPLO NÚMERO

Tempo (Minutos)	15	16	17
2	-	3.600	-
3	-	10.400	15.000
4	10.000	16.000	-
5	11.600	-	-
1 Dia	59.200	70.400	78.300

QUADRO IX

Viscosidade de Brookfield ($\text{cps} \times 10^{-3}$) fuso TF a 1 RPM

Tempo (Minutos)	18	19	20	21	22	23	24	25	26
2	400	400	400	400	400	200	200	300	300
5	400	400	400	400	400	400	400	400	400
10	400	400	500	400	400	400	400	400	1,800
15	400	600	1,600	500	500	800	500	1,400	7,400
17	500	-	-	500	800	1,400	-	2,800	8,000
20	900	950	3,200	700	1,000	2,000	1,200	4,000	11,200
22	1,000	-	4,000	800	-	3,200	1,400	-	-
25	1,500	2,600	5,400	1,000	2,200	4,800	-	5,000	14,000
30	2,200	3,000	-	-	2,800	8,000	2,800	-	-
1 dia	33,700	74,500	94,600	32,600	68,000	93,400	44,400	72,600	94,000

QUADRO X
Efeito dos Compostos Amino sobre a Estabilidade da Pasta de CMF (Ex.29)

Amina	pH ¹	Mudança de Velocidade	Tempo de Endurecimento
<u>Este Invento</u>			
Polacure-740M	3,0 6,0	ligeira durante o primeiro dia - nenhuma depois	nenhum endurecimento durante duas semanas (fim do ensaio)
<u>Fora Deste Invento</u>			
<u>Diamina Aromática</u> ²			
RDX-66884	1,5	aumento brusco	2-4 horas
TMHMD ³	3,0 6,0	aumento aumento	2 dias 1 dia
DETA ⁴	3,0	aumento brusco	5 horas
Jeffamine	3,0	aumento	2 dias
Jeffamine	3,0	aumento	2 dias
Jeffamine	6,0	aumento	6 dias
Jeffamine	3,0	aumento	2 dias

- 40 -



¹ partes/100 partes de resina = poliéster + estireno

² Interez Inc.: diamina de fenileno alilada; composição patenteada
(PM $\approx$ 150)

³ Veba Chemie: diamina de trimetilenohexametileno, isómeros mistos

⁴ Fisher Scientific Co.: polioxialquilenodiaminas (D-230 - D-2000)
de PM aproximadamente como indicado pelos números; triamina T-400
(PM $\approx$ 400)



- 42 -

Embora, de acordo com os Estatutos da Patente, se tenha apresentado o melhor modo e o modelo de realização preferido, o âmbito do invento não está limitado àqueles, mas sim ao das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES:

1ª - Processo para a preparação de uma composição de resina espessa para moldagem, caracterizado por compreender as etapas de:

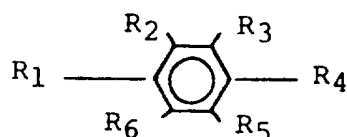
misturação de um poliéster insaturado com um monómero etilenicamente insaturado e formação de uma mistura, em que o referido poliéster contém pelo menos 50 por cento de grupos terminais de hidroxilo, baseado no número total de grupos terminais existente no mesmo e em que a quantidade do referido monómero etilenicamente insaturado varia entre cerca de 20 por cento e cerca de 50 por cento em peso baseado no peso total do referido monómero etilenicamente insaturado e do referido poliéster insaturado, e

reacção in situ na referida mistura de um diisocianato e de uma diamina aromática primária possuindo substituintes redutores da basicidade para formar uma poliureia, em que a quantidade da referida poliureia formada é de pelo menos 10 milimoles por cada 100 gramas do referido poliéster insaturado e do referido monómero etilenicamente insaturado.

2ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos 50 por cento em moles das porções ácidas no referido poliéster conterem um grupo insaturado do mesmo, em que o referido poliéster insaturado tem um peso molecular desde cerca de 1.000 até cerca de 10.000, em que o referido monómero etilenicamente insaturado é um composto de vinilo ou de alilo, em que o referido poliéster insaturado é produzido por (1) interpolimerização de um oxirano substituído por grupos alquílicos contendo de 0 a 4 átomos de carbono com anidrido maléico e com 0 a 50 por cento em moles de um anidrido possuindo desde 4 a 10 átomos de



carbono, em que a relação molar do referido oxirano para o referido anidrido varia entre cerca de 1,0 e cerca de 2,0, ou (2) condensação de um diol possuindo desde 2 a 12 átomos de carbono com um ácido dicarboxílico ou com um seu anidrido possuindo desde 3 a 12 átomos de carbono, e em que o referido poliéster insaturado contém pelo menos 70 por cento de grupos terminais de hidroxilo baseado no número total de grupos terminais do mesmo, em que o referido monómero etilenicamente insaturado de vinilo ou de alilo é um aromático substituído por vinilo possuindo desde 8 a 12 átomos de carbono, um éster de ácido acrílico ou um éster de ácido metacrílico em que a porção éster é um alquilo possuindo desde 1 a 10 átomos de carbono, acetato vinílico, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, propionato vinílico, trialilcianurato, e suas combinações, e em que o referido diisocianato tem a fórmula $R(NCO)_n$ em que R é um alifático, um aromático, um aromático substituído por um alifático, ou um alifático substituído por um aromático possuindo um número total desde 4 a 25 átomos de carbono, em que n varia entre cerca de 1,8 e cerca de 2,4, e em que a referida diamina aromática tem a fórmula



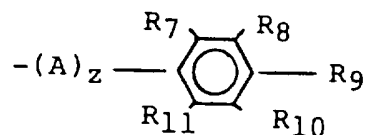
na qual R_1 a R_6 são seleccionados independentemente a partir dos seguintes grupos: H; NH_2 ; alquilo C_1 a C_6 ; um grupo éster

O

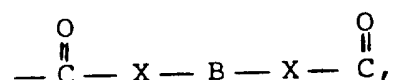
$-C(=O)OR_{12}$, em que R_{12} = alquilo C_1 a C_6 ; ou um grupo de amida

O

$-C(=O)N(R)_{13}R_{14}$ em que R_{13} = H ou CH_3 , e R_{14} = C_1 a C_6 ou H; e em que R_1 é facultativamente



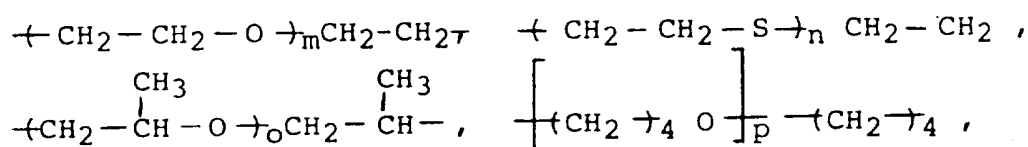
na qual R_7 a R_{11} têm independentemente as mesmas definições que para R_1 a R_6 , em que z é 0 ou 1, e em que A é independentemente seleccionado a partir de: oxigénio, enxofre, sulfóxido, sulfona, alquilenos C_1 a C_6 , oxa- e/ou tia-alquilenos C_2 a C_{20} , carbonilo, ou:



na qual X é O ou NR_{15} em que R_{15} é H ou CH_3 ;

e

na qual B é seleccionado independentemente entre os grupos alquilenos C_2 a C_{12} , oxa- e/ou tia-alquilenos C_4 a C_{60} , tais como:



na qual m , n , o e p variam independentemente entre 1 e 16; e

em que a relação molar do referido isocianato para a referida diamina aromática varia entre cerca de 0,6 e cerca de 1,4.

3a - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido poliéster ser o referido poliéster produzido pela interpolimerização do referido oxirano e do referido



anidrido maléico com desde cerca de 0 a cerca de 50 por cento em moles de um anidrido diferente possuindo desde 4 a 10 átomos de carbono, em que a relação molar do referido oxirano para o referido anidrido varia entre cerca de 1,0 e cerca de 1,3, em que a referida diamina aromática primária é di-p-aminobenzoato de trimetileno glicol, di-p-aminobenzoato de hexametileno glicol, di-p-aminobenzamida de pentametileno, di-p-aminobenzoato de tetrametileno glicol, óxido-di-p-aminobenzoato de politetrametileno, 5,5'-metileno-bis-(benzoato de 2-amino-o-metilo), isobutil-4-cloro-3,5-diaminobenzoato, e suas combinações;

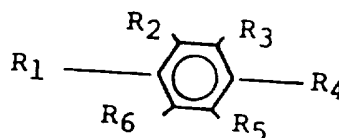
em que R do referido diisocianato é um alquilenos, um fenileno, um alquilo ou um aromático substituído por alquilenos possuindo um total desde 6 a 15 átomos de carbono, e em que n varia entre cerca de 1,9 e cerca de 2,3, em que a relação molar do referido diisocianato para a diamina aromática varia entre cerca de 0,8 e cerca de 1,2, em que o referido poliéster insaturado tem um peso molecular desde cerca de 1.200 até cerca de 5.000, e em que o referido poliéster contém pelo menos 80 por cento de grupos terminais de hidroxilo baseados no número total de grupos terminais.

4a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, cuja resina para moldagem contém poliésteres insaturados e um monómero etilenicamente insaturado, em que o referido poliéster contém pelo menos 50 por cento de grupos terminais de hidroxilo, baseado no número total de grupos terminais existente no mesmo e em que a quantidade do referido monómero etilenicamente insaturado varia entre cerca de 20 por cento e cerca de 50 por cento em peso baseado no peso total do referido monómero etilenicamente insaturado e do referido poliéster insaturado, sendo a resina para moldagem tornada mais espessa pela reação in situ de



um diisocianato e de uma diamina aromática primária possuindo substituintes redutores da basicidade sobre o núcleo aromático para formar uma quantidade eficaz de uma poliureia, de maneira que a resina para moldagem tenha um patamar de viscosidade desde cerca de 20 milhões a cerca de 120 milhões de centipoises.

58 - Processo de acordo com a reivindicação 4 caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem caracterizado por pelo menos 50 por cento em moles das porções ácidas no referido poliéster conterem um grupo insaturado do mesmo, em que o referido diisocianato tem a fórmula $R(NCO)_n$ em que R é um alifático, um aromático, um aromático substituído por um alifático, ou um alifático substituído por um aromático possuindo um número total desde 4 a 25 átomos de carbono, em que n varia entre cerca de 1,8 e cerca de 2,4, e em que a referida diamina aromática tem a fórmula



na qual R_1 a R_6 são seleccionados independentemente a partir dos seguintes grupos: H; NH_2 ; alquilo C_1 a C_6 ; um grupo éster

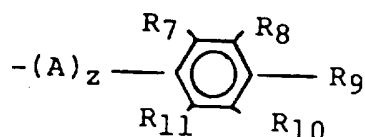
O

$-C(=O)OR_{12}$, em que R_{12} = alquilo C_1 a C_6 ; ou um grupo de amida

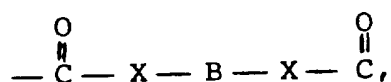
O

$-C(=O)N(R)_{13}R_{14}$ em que R_{13} = H ou CH_3 , e R_{14} = C_1 a C_6 ou H; e em que R_1 é facultativamente





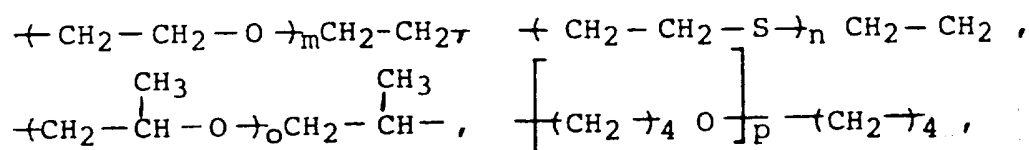
na qual R_7 a R_{11} têm independentemente as mesmas definições que para R_1 a R_6 , em que z é 0 ou 1, e em que A é independentemente seleccionado a partir de: oxigénio, enxofre, sulfóxido, sulfona, alquileno C_1 a C_6 , oxa- e/ou tia-alquileno C_2 a C_{20} , carbonilo, ou:



na qual X é O ou NR_{15} em que R_{15} é H ou CH_3 ;

e

na qual B é seleccionado independentemente entre os grupos alquileno C_2 a C_{12} , oxa- e/ou tia-alquileno C_4 a C_{60} , tais como:



na qual m , n , o e p variam independentemente entre 1 e 16; e

em que a relação molar do referido isocianato para a referida diamina aromática varia entre cerca de 0,6 e cerca de 1,4.

63 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido poliéster insaturado ter um peso molecular



desde cerca de 1.000 até cerca de 10.000 e por o referido monômero etilenicamente insaturado ser um composto de vinilo ou de alilo.

7a - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o referido poliéster insaturado ser produzido por (1) interpolimerização de um oxirano substituído por grupos alquílicos contendo de 0 a 4 átomos de carbono com anidrido maléico e com 0 a 50 por cento em moles de um anidrido possuindo desde 4 a 10 átomos de carbono, em que a relação molar do referido oxirano para o referido anidrido varia entre cerca de 1,0 e cerca de 2,0 ou (2) condensação de um diol possuindo desde 2 a 12 átomos de carbono com um ácido dicarboxílico ou com um seu anidrido possuindo desde 3 a 12 átomos de carbono, e em que o referido poliéster insaturado contém pelo menos 70 por cento de grupos terminais de hidroxilo baseado no número total de grupos terminais do mesmo, em que o referido monômero etilenicamente insaturado de vinilo ou de alilo é um aromático substituído por vinilo possuindo desde 8 a 12 átomos de carbono, um éster de ácido acrílico ou um éster de ácido metacrílico em que a porção éster é um alquilo possuindo desde 1 a 10 átomos de carbono, acetato vinílico, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, propionato vinílico, trialilcianurato, e suas combinações,

8a - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a referida diamina aromática primária ser di-p-aminobenzoato de trimetileno glicol, di-p-aminobenzoato de hexametileno glicol, di-p-aminobenzamida de pentametileno, di-p-aminobenzoato de tetrametileno glicol, óxido-di-p-aminobenzoato de politetrametileno, 5,5'-metileno-bis-(benzoato de 2-amino-o-metilo), isobutil-4-cloro-3,5-diaminobenzoato, e suas combinações;

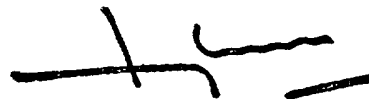


em que R do referido diisocianato é um alquilenos, um fenileno, um alquilo ou um aromático substituído por alquilenos possuindo um total desde 6 a 15 átomos de carbono, e em que n varia entre cerca de 1,9 e cerca de 2,3,

9a - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que o referido poliéster insaturado preparado a partir de um diol e de um ácido ou anidrido dicarboxílico é produzido a partir de um diol com 2 a 6 átomos de carbono e a partir de ácido fumárico, ácido maléico, ou anidrido maléico, ou de suas combinações, em que o referido poliéster insaturado tem um peso molecular desde cerca de 1.200 até cerca de 5.000, em que o referido poliéster contém pelo menos 80 por cento de grupos terminais de hidroxilo baseados no número total de grupos terminais, e em que a relação molar do referido diisocianato para a referida diamina aromática varia entre cerca de 0,8 e cerca de 1,2.

10a - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que o referido poliéster insaturado é o referido poliéster preparado por meio de interpolimerização do referido oxirano e do referido anidrido maléico com cerca de 0 a cerca de 50 por cento em moles de um anidrido diferente possuindo desde 4 a 10 átomos de carbono, em que a relação molar do referido oxirano para o referido anidrido varia entre cerca de 1,0 e cerca de 1,3, e em que a referida quantidade eficaz de poliureia é tal que o referido patamar de viscosidade apresenta uma viscosidade desde cerca de 50 milhões a cerca de 90 milhões de centipoise.

11a - Processo de acordo com a reivindicação 10 caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para



moldagem, em que o referido monómero etilenicamente insaturado é estireno, em que a quantidade do referido estireno varia entre cerca de 30 por cento e cerca de 40 por cento em peso baseado no peso total do referido estireno e do referido poliéster insaturado, em que a referida diamina aromática primária é di-p-aminobenzoato de trimetileno glicol, óxido-di-p-aminobenzoato de politetrametileno, 5,5'-metileno-bis-(benzoato de 2-amino-o-metilo), ou isobutil-4-cloro-3,5-diaminobenzoato; e em que o referido diisocianato é MDI, TDI ou hexano de 1,6-diisocianato.

12a - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, a qual inclui desde cerca de 0 a cerca de 60 por cento em peso de uma fibra de reforço, baseados no peso total do referido poliéster e dos referidos monómeros etilenicamente insaturados, em que a fibra de reforço pode ser de vidro, de nylon, de aramida, de poliéster, de grafite, ou de combinações das mesmas.

13a - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, a qual inclui desde cerca de 25 por cento a cerca de 50 por cento em peso de uma fibra de vidro, baseados no peso total do referido poliéster e do monómero etilenicamente insaturado.

14a - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a quantidade da referida poliureia formada ser de pelo menos 10 milimoles por cada 100 gramas do referido poliéster insaturado e do referido monómero etilenicamente insaturado.

15a - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que a quantidade eficaz da referida poliureia varia



entre cerca de 12 e 40 milimoles por 100 gramas dos referidos monómeros insaturados de etileno e do referido poliéster insaturado.

16a - Processo de acordo com a reivindicação 10 caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que a quantidade eficaz da referida poliureia varia entre cerca de 15 e 30 milimoles por 100 gramas dos referidos monómeros insaturados de etileno e do referido poliéster insaturado.

17a - Processo de acordo com a reivindicação 12 caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que a quantidade eficaz da referida poliureia varia entre cerca de 12 e 40 milimoles por 100 gramas dos referidos monómeros insaturados de etileno e do referido poliéster insaturado.

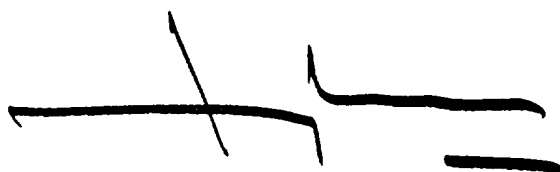
18a - Processo de acordo com a reivindicação 14 caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que a estabilidade do referido patamar de viscosidade é de pelo menos de um mês.

19a - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa para moldagem, em que a estabilidade do referido patamar de viscosidade é de pelo menos de três meses.

20a - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por se preparar uma composição de resina espessa

para moldagem, em que a estabilidade do referido patamar de viscosidade é de pelo menos de cinco meses.

Lisboa, 24 de Maio de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.^o
1200 LISBOA

